

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228694

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 69/28

識別記号

NSB

NSG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-20565

(22) 出願日 平成6年(1994)2月17日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 岡 秀明

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 柏村 次史

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 横田 伸一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半芳香族ポリアミドの製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が炭素数6～18の脂肪族ジアミン成分とからなる塩あるいは低次縮合物を、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.6dl/g以上であるポリアミドの存在下に、溶融押出機を用いて溶融剪断条件下に加熱し、重縮合させることを特徴とするポリアミドの製造法。

【効果】 重合性、操作性、高温によるポリマーの劣化、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスのずれを効果的に抑制することができ、重合度が大きく、力学性能、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの性能に優れ、エンジニアリングプラスチックとして好適なポリアミドを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸成分の 60～100 モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の 60～100 モル%が炭素数 6～18 の脂肪族ジアミン成分とからなる塩あるいは低次縮合物を、濃硫酸中 30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.6 dl/g 以上であるポリアミドの存在下に、溶融押出機を用いて溶融剪断条件下に加熱し、重縮合させることを特徴とするポリアミドの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なポリアミドの製造法に関する。詳しくは、力学性能、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの性能に優れ、エンジニアリングプラスチックとして好適な半芳香族ポリアミドの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からナイロン 6、ナイロン 66 などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と溶融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では、耐熱性不足、吸水による寸法安定性不良などの問題点も指摘されている。特に近年の表面実装技術 (SMT) の発展に伴うリフローハンダ耐熱性を必要とする電気・電子分野、あるいは年々耐熱性への要求が高まる自動車のエンジンルーム部品などにおいては、従来のポリアミドでの使用が困難となっており、より耐熱性、寸法安定性、機械特性、物理化学特性に優れたポリアミドへの要求が高まっている。

【0003】 このような世の中の要求に対し、テレフタル酸と 1, 6-ヘキサレンジアミンを主成分とする半芳香族ポリアミドが種々提案され、一部は実用化されている。しかしながら、テレフタル酸と 1, 6-ヘキサレンジアミンからなるポリアミド (以下、PA6-T と略称する) は、ポリマーの分解温度を超える 370℃付近に融点があるため、溶融成形が困難であり、実用に耐えるものではない。そのため実際には、アジピン酸、イソフタル酸などのジカルボン酸成分、あるいはナイロン 6 などの脂肪族ポリアミドを 30～40 モル%共重合することにより、実使用可能温度領域、すなわち 280～320℃程度にまで低融点化した組成で用いられているのが現状である。

【0004】 このように、通常、高耐熱性の半芳香族ポリアミドはその分解温度と融点が接近した組成で使用されるので、従来の重合法、例えばバッチ式溶融重合法などではポリマーの分解を伴わずに重合を行い高分子化する事は困難であった。そのために、半芳香族ポリアミドの重合方法として多くの方法が提案されてきた。その中でも、反応型押出機を用いて溶融剪断条件下に重縮合を進める方法 (以下押出機重合と略記する) は、重合中の

樹脂の劣化を抑えることができる有効な方法として研究例が多い。

【0005】 特開昭 59-155426 号公報、および特開昭 59-161428 号公報には、PA6-T 系の半芳香族ポリアミドを製造する際に、ジアミン成分とジカルボン酸成分とからなる低次縮合物を 2 軸スクリー式押出反応機を使用して重縮合反応を行う方法が開示されている。この方法では重縮合時間の短縮が達成でき、色調の優れたポリアミドは生成するが、機械的強度、耐熱老化性などの物性が不十分であった。これに対して、特開昭 61-228022 号公報では、低次縮合物を、押出機重合を行った後に、さらに固相重合を行うことによって前記の問題点のある程度改善できることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らの研究によれば、上記のような、溶融押出機を用いた従来公知の半芳香族ポリアミドの製造法では、ジカルボン酸成分の 60～100 モル%がテレフタル酸であるカルボン酸成分と、ジアミン成分の 60～100 モル%が炭素数 6～18 の脂肪族ジアミンであるジアミン成分とからなる塩、あるいは低次縮合物を出発原料としてポリアミドを重合した場合には、押出機重合における重合性、高温によるポリマーの劣化、ポリマー前駆体の熱可塑性が悪く、スクリー回転モーターに大きな負荷がかかったりスクリーから異常音が発生すること、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスのずれが生じることなどが依然として問題であり、重合の制御が困難であることが明らかになった。

【0007】 本発明の目的は、押出機重合中における前記の問題点を改善し、その結果、高重合度で劣化の少ないポリアミドを得ることができ、力学性能、耐熱性、耐薬品性、低吸水性などの諸性能に優れた半芳香族ポリアミドの製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、塩あるいは低次縮合物をポリマー前駆体として、溶融押出機により重縮合反応を行い半芳香族ポリアミドを製造する場合に、ポリマー前駆体をポリアミドの存在下で押出機重合することにより、重合性に優れ、ポリアミドの劣化が少なく、上記の諸性能が優れたポリアミドが得られることを見出だして本発明を完成した。

【0009】 本発明によれば、上記の目的は、ジカルボン酸成分の 60～100 モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の 60～100 モル%が炭素数 6～18 の脂肪族ジアミン成分とからなる塩あるいは低次縮合物を、濃硫酸中 30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.6 dl/g 以上であるポリアミドの存在下に、溶融押出機を用いて溶融剪断条件下に加熱し、重

縮合させることを特徴とするポリアミドの製造法を提供することにより達成される。以下、本発明を具体的に説明する。

【0010】本発明の方法においては、押出機重合を行う前のポリマー前駆体は、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分と、炭素数6～18の脂肪族ジアミンを主成分とするジアミン成分からなる、塩または低次縮合物である。塩は、従来公知の方法によって、水、アルコールなどの溶媒中で合成し、そのまま溶媒を留去するか、あるいは冷却して析出した塩を濾過するなどの方法により分離した後に、乾燥したものを使用する。低次縮合物は、原料のジカルボン酸およびジアミン、または前記の塩を、水、アルコールなどの溶媒中で150～350℃に加熱し、徐々に溶媒を留去しながら反応させた後に乾燥したものをを用いる。これらの塩あるいは低次縮合物の粒子サイズは1cm以下であり、好ましくは0.5cm以下である。

【0011】固相重合を行う前のポリマー前駆体としては、固相重合速度の点から、低次縮合物であることが好ましい。該低次縮合物の濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.1dl/g以上であり、かつ低次縮合物中のモノマー残存量が5%以下であることが好ましい。このような条件を満たすことにより、固相重合速度がさらに大きくなると共に、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスのずれをさらに小さく抑えることができる。

【0012】上記低次縮合物中の残存モノマー量は、GPC法により解析することができる。例えば、Macromol. Chem., Rapid Commun.1, 397-402(1980)に示されているように、無水トリフルオロ酢酸によりトリフルオロアセチル化した後、THFを用いてGPC法により測定を行い、全ピーク面積に対するモノマーのピーク面積(%)を残存モノマー量とすることができる。

【0013】本発明の製造法により好適に製造することができるポリアミドのジカルボン酸成分は、テレフタル酸成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。テレフタル酸成分が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドの耐熱性、耐薬品性などの物性が低下するため好ましくない。テレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェ

ニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

【0014】原料のジアミン成分は、炭素数6～18の脂肪族ジアミン成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。炭素数6～18の脂肪族ジアミン成分の例としては、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミンなどの直鎖脂肪族ジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンなどの分岐を有する鎖状脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミンなど、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち、最終的に得られるポリマーの性能が優れるという理由から、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンが好ましい。より好ましくは、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミンが好ましく、特に、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミンあるいはこれらの混合物を使用したときに、力学性能、耐熱性、耐薬品性、低吸水性、および成形性のいずれの性能にも顕著に優れたポリアミドが得られるので好ましい。

【0015】炭素数6～18の脂肪族ジアミン成分以外の他のジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。

【0016】前記低次縮合物あるいは塩を合成する際に、重縮合速度の増加および重合時の劣化防止のため

に、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはその塩またはエステルなどのリン系触媒を添加するのが好ましい。このうち、生成するポリマーの品質から、次亜リン酸誘導体が好ましく、特に次亜リン酸ナトリウムが価格および取扱いの容易さから好ましい。これらの触媒の添加量はジカルボン酸およびジアミンの総量に対して、0.01～5重量%であるのが好ましく、0.05～2重量%であるのがより好ましく、0.07～1重量%であるのが特に好ましい。添加量が0.01重量%より少ないと、重合速度がこれらの触媒を添加しない場合とほとんど変わらず、着色、劣化しやすいなど、得られるポリマーの品質も十分なものではない。一方、添加量が5重量%より多いと、逆に重合速度が低下し、着色、ゲル化などの劣化を伴ったポリマーしか得られなくなるので好ましくない。

【0017】さらに、前記低次縮合物を合成する際に、分子量調節および溶融安定性向上、あるいは耐熱水性の向上のために末端封止剤を添加することが好ましい。末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【0018】末端封止剤として使用できるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【0019】末端封止剤としてモノカルボン酸を使用した場合、ポリアミドのアミノ基末端は、これらのモノカルボン酸で封止されることにより、下記の一般式(I)で示される封止末端を形成する。

【0020】

【化1】



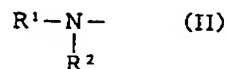
(式中、Rは上記のモノカルボン酸からカルボキシル基を除いた残基であり、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。)

【0021】末端封止剤として使用するモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【0022】末端封止剤としてモノアミンを使用した場合、ポリアミドのカルボキシル基末端は、これらのモノアミンで封止されることにより、下記の一般式(II)で示される封止末端を形成する。

【0023】

【化2】



(式中、R¹は上記のモノアミンからアミノ基を除いた残基であり、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。R²は水素原子または上記のモノアミンからアミノ基を除いた残基であり、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。)

【0024】本発明の方法で、ポリアミドを製造する際に用いることができる末端封止剤の使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して0.1～15モル%の範囲内で使用される。

【0025】本発明のポリアミドの製造法によれば、上記の方法で得たポリマー前駆体の塩あるいは低次縮合物を、溶融押出機中で重縮合させるのであるが、その際に、重合性、重合中の劣化、ポリマー前駆体の可塑性、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスのずれなどを改善するために、ポリマー前駆体と共に、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度[η]が0.6dl/g以上であるポリアミドを押出機に仕込み、共押出ししてポリアミドを得る。

【0026】前述の問題点に対して抑制効果を発現させるためには、添加剤として使用するポリアミドはポリマー前駆体よりも可塑性の良いものであることが望まし

い。すなわち、添加剤として使用するポリアミドの融点
は、ポリマー前駆体単独で重合して得られるポリアミド
の融点 (T_m1) 以下であり、好ましくは $T_m1 \sim T_m1$
より 50°C 低い温度である。また、添加剤として使用
するポリアミドの添加量は、その融点によって多少最適
値に差は生じるが、ポリマー前駆体に対して 0.5 重量
%以上が好ましい。より好ましくは $1 \sim 70$ 重量%であ
り、さらに好ましくは $1 \sim 50$ 重量%であり、特に好ま
しくは $2 \sim 30$ 重量%である。さらに、添加剤として使用
するポリアミドの融解潜熱は、ポリマー前駆体の融解
潜熱よりも小さい方が好ましい。添加剤として使用する
ポリアミドの融点、添加量、および融解潜熱が、このよ
うな条件を満たしていれば、上記問題点の抑制効果が大き
く、得られるポリアミドの諸物性も優れる。ただし、
添加剤として使用するポリアミドに関しては、以上の条件
をすべて満たす必要はなく、例えば、添加剤として使用
するポリアミドの融点が非常に低いものであれば、融
解潜熱はポリマー前駆体に比べて大きくても差支えない。

【0027】本発明の製造法において添加剤として使用
するポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ は 0.6 dl/g 以上
であり、好ましくは $0.7 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ である。この
範囲であれば、添加剤として前記の効果が得られる
が、 0.6 dl/g より小さいと、ジアミンとジカルボ
ン酸のモルバランスのずれが大きくなる傾向にあり、
 3.0 dl/g より大きいと、粘度が大きすぎて効果が
ほとんどないばかりか、押出機の運転自体が困難とな
る。

【0028】以上のような条件を満たした、添加剤用ポ
リアミドの好適な例としては、ナイロン6、ナイロン6
6などの汎用ポリアミド、ナイロン11、ナイロン1
2、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン121
2などの長鎖脂肪族ポリアミド、非晶性ポリアミド、低
融点の半芳香族ポリアミド、ポリマー前駆体と同一組成
の半芳香族ポリアミドなどを挙げることができる。とく
に、ポリマー前駆体と同一組成の半芳香族ポリアミド
で、結晶化度が小さくポリマー前駆体より融解潜熱の小

さいもの、たとえば、本発明の方法における最終段階に
おいて押出機より吐出されたストランドを水浴中で急冷
しベレット化したものは、添加剤用のポリアミドとして
好適に使用できる。

【0029】本発明のポリアミドの製造法において、前
記以外の添加物、例えば従来公知の、着色剤、紫外線吸
収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、
結晶化促進剤、可塑剤、潤滑剤などの他の添加剤を重縮
合反応時の任意の段階で添加することもできる。

【0030】また、本発明の製造法により得られたポリ
アミドは、ガラス繊維、炭素繊維、無機粉末状フィラ
ー、有機粉末状フィラーなどを配合した強化系、他種ポ
リマーとのアロイなどの形態でも使用することができ、
射出成形、ブロー成形、押出し成形、圧縮成形、延伸、
真空成形などの成形法が適用できる。さらにエンジニア
リングプラスチックとして通常の成形体のみならず、フ
ィルムや繊維の形態にも成形可能であり、産業資材、工
業材料、家庭用品などに好適に使用することができる。

【0031】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説
明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものでは
ない。なお、実施例中の極限粘度、引張強度、引張伸
びは以下の方法により測定した。

【0032】極限粘度 $[\eta]$: 濃硫酸中、 30°C にて、
 $0.05, 0.1, 0.2, 0.4 \text{ g/dl}$ の濃度の試
料の固有粘度 (η_{inh}) を測定し、これを濃度0に外挿
した値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_0/t_c)] / c$$

〔式中、 η_{inh} は固有粘度 (dl/g) を表し、 t_0 は
溶媒の流下時間 (秒) を表し、 t_c は試料溶液の流下時
間 (秒) を表し、 c は溶液中の試料の濃度 (g/dl)
を表す。〕

【0033】引張強度、引張伸度: ポリアミドの融点よ
り約 20°C 高い温度で射出成形した絶乾状態の試験片
を、以下の方法で測定した。

【0034】

〔表1〕

| 試験項目 | 試験方法 | 試験片寸法 |
|--------------|------------------|--------------------------|
| 引張強度 引張伸び | JIS K-7113 同上 | JIS1号ダンベル型 (3mm厚み) 同上 |

【0035】参考例1

テレフタル酸 $327.2.9 \text{ g}$ (19.70 モル)、1,
9-ノナンジアミン 3165.8 g (20.0 モル)、
安息香酸 73.27 g (0.60 モル)、次亜リン酸ナ
トリウム水和物 6.5 g (原料に対して 0.1 重量
%) および蒸留水 6 リットルを内容積 20 リットルのオ
ートクレーブに入れ、窒素置換した。 100°C で 30 分

間攪拌し、2時間かけて内部温度を 210°C に昇温し
た。この時、オートクレーブは 22 kg/cm^2 まで昇
圧した。そのまま1時間反応を続けた後 230°C に昇温
し、その後2時間、 230°C に温度を保ち、水蒸気を徐
々に抜いて圧力を 22 kg/cm^2 に保ちながら反応さ
せた。次に、30分かけて圧力を 10 kg/cm^2 まで
下げ、更に1時間反応させた。その後、 2 mm 以下の大

きさまで粉碎して、100℃、減圧下で12時間乾燥し、極限粘度 $[\eta]$ が0.31dl/gの低次縮合物を得た。

【0036】参考例2

ジアミン成分として、1,9-ノナンジアミン2849.2g(18.0モル)、2-メチル-1,8-オクタジアミン316.58g(2.0モル)を使用した以外は、参考例1と全く同じ方法で反応を行い、極限粘度 $[\eta]$ が0.25dl/gの低次縮合物を得た。

【0037】比較例1

参考例1で得た低次縮合物を120℃で24時間減圧乾燥した後に、ベントつき2軸押出機(スクリュー径40mm、L/D=28、バレル温度=310/320/330/340/340/340/330/330℃、第2、第4ゾーンは大気中解放ベント、第7ゾーンは減圧(10mmHg)ベント、回転数60rpm)に、10kg/時の速度で供給して熔融重縮合を行い、極限粘度 $[\eta]$ =1.18dl/gのポリアミドを得た。このポリアミドは、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

【0038】実施例1

参考例1で得た低次縮合物と、比較例1で得たポリアミド(該低次縮合物に対して5重量%)をドライブレンドし、120℃で24時間減圧乾燥した後、ベントつき2軸押出機(スクリュー径40mm、L/D=28、バレル温度=310/320/330/330/330/330/330℃、第2、第4ゾーンは大気中解放ベント、第7ゾーンは減圧(10mmHg)ベント、回転数60rpm)に、10kg/時の速度で供給して熔融重縮合を行い、極限粘度 $[\eta]$ =1.38dl/gのポリアミドを得た。このポリアミドは、シリンダ温度340℃、金型温度100℃で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

【0039】実施例2

実施例1において、参考例2で得た低次縮合物を使用し、添加用ポリアミドとして比較例1で得たポリアミドを10重量%使用した以外は全く同じ方法でポリアミドを製造し、極限粘度 $[\eta]$ =1.27dl/gのポリアミドを得た。結果を下記の表2に示す。

【0040】

【表2】

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 |
|------------------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| ジカルボン酸* ジアミン** | TA NMDA | TA NMDA/MODA | TA NMDA |
| 低次縮合物 [η] (dl/g) | 0.31 | 0.25 | 0.31 |
| 押出機重合 スクリューからの異常音 モータートルク(A) | なし 15~20 | なし 15~20 | あり 25~30 |
| ポリアミド物性 [η] (dl/g) | 1.38 | 1.27 | 1.18 |
| 色調 | 白色 | 白色 | 微黄色 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 970 | 955 | 870 |
| 引張伸び (%) | 17 | 19 | 4 |

*ジカルボン酸： TA：テレフタル酸

**ジアミン： NMDA：1,9-ノナンジアミン、MODA：2-メチル-1,8-オクタジアミン

【0041】

【発明の効果】本発明のポリアミドの製造法によれば、ジカルボン酸成分の60~100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60~100モル%が炭素数6~18の脂肪族ジアミンであるジアミン成分とからなる塩、あるいは低次縮合物を出発原料として熔融押出機を用いて重縮合反応を行う場合に、重

合性、操作性、高温によるポリマーの劣化、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスのずれを効果的に抑制することができ、重合度が大きく、力学性能、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの性能に優れ、エンジニアリングプラスチックとして好適なポリアミドを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 林原 広
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内